

500, 818

10 Rev'd PCT/PTO

67 JUL 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Juli 2003 (17.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/057795 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C09K 5/06**, H01L 23/373
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14180
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Dezember 2002 (13.12.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 00 318.1 7. Januar 2002 (07.01.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NEUSCHÜTZ**, Mark [DE/DE]; Bruchwiesenstrasse 18, 64285 Darmstadt (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**; Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
- mit internationalem Recherchenbericht
  - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/057795 A1

(54) Title: USE OF PARAFFIN-CONTAINING POWDERS AS PHASE-CHANGE MATERIALS (PCM) IN POLYMER COMPOSITES IN COOLING DEVICES

(54) Bezeichnung: EINSATZ VON PARAFFINHALTIGEN PULVERN ALS PCM IN POLYMERCOMPOSITEN IN KÜHLVORRICHTUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to polymer composites comprising phase-change materials and to their use in devices for cooling, in particular, electrical and electronic components.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymercomposite mit Phasenwechselmaterialien und deren Einsatz in Vorrichtungen zur Kühlung insbesondere von elektrischen und elektronischen Bauteilen.

## **Einsatz von paraffinhaltigen Pulvern als PCM in Polymercompositen in Kühlvorrichtungen**

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymercomposite mit

- 5    Phasenwechselmaterialien und deren Einsatz in Vorrichtungen zur Kühlung  
insbesondere von elektrischen und elektronischen Bauteilen.

In technischen Prozessen müssen oft Wärmespitzen oder –defizite vermieden  
werden, d.h. es muß thermostatisiert werden. Üblicherweise werden dazu

- 10    Wärmeaustauscher verwendet. Sie können im einfachsten Fall nur aus einem  
Wärmeleitblech bestehen, das die Wärme abführt und an die Umgebungsluft  
abgibt, oder auch Wärmeübertragungsmittel enthalten, die die Wärme zunächst  
von einem Ort oder Medium zu einem anderen transportieren.

- 15    Stand der Technik zur Kühlung elektronischer Bauteile wie z.B. Mikroprozessoren  
(central processing unit = CPU) sind Kühler aus extrudiertem Aluminium, die die  
Wärme vom elektronischen Bauelement, welches auf einem Träger aufgebracht  
ist, aufnehmen und über Kühlrippen an die Umgebung abgeben. In der Regel wird  
die Konvektion an den Kühlrippen durch Lüfter unterstützt.

- 20    Diese Art von Kühlern muß immer für den ungünstigsten Fall hoher  
Außentemperaturen und Vollast des Bauelementes ausgelegt werden, um eine  
Überhitzung zu verhindern, die die Lebensdauer und Zuverlässigkeit des Bauteils  
verringern würde. Die maximale Arbeitstemperatur liegt bei CPUs je nach Bauart  
25    zwischen 60 und 90°C.

Im Rahmen der immer schnelleren Taktung von CPUs steigt deren Wärmeabgabe  
mit jeder neuen Generation sprunghaft an. Während bisher Spitzenleistungen von  
maximal 30 Watt abgeführt werden mussten, ist in den nächsten 8 bis 12 Monaten  
30    mit erforderlichen Kühlleistungen von bis zu 90 Watt zu rechnen. Diese Leistungen  
können nicht mehr mit den konventionellen Kühlsystemen abgeführt werden.

Für extreme Umgebungsbedingungen wie sie z.B. in ferngelenkten Raketenwaffen  
auftreten sind Kühler, welche die Abwärme von elektronischen Bauteilen in

- 35    Phasenwechselmaterialien z.B. in Form von Schmelzwärme aufnehmen,  
beschrieben worden (US4673030A, EP116503A, US4446916A). Diese PCM-

Kühler dienen dem kurzfristigen Ersatz einer Abfuhr der Energie an die Umgebung und können (und müssen) nicht mehrfach verwendet werden.

Als Speichermedien bekannt sind z.B. Wasser oder Steine/Beton um fühlbare ("sensible") Wärme zu speichern oder Phasenwechselmaterialien (Phase Change Materials, PCM) wie Salze, Salzhydrate oder deren Gemische oder organische Verbindungen (z.B. Paraffin) um Wärme in Form von Schmelzwärme ("latenter" Wärme) zu speichern.

10 Es ist bekannt, dass beim Schmelzen einer Substanz, d.h. beim Übergang von der festen in die flüssige Phase, Wärme verbraucht, d.h. aufgenommen wird, die, solange der flüssige Zustand bestehen bleibt, latent gespeichert wird, und daß diese latente Wärme beim Erstarren, d.h. beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase, wieder frei wird.

15

Grundsätzlich ist für das Laden eines Wärmespeichers eine höhere Temperatur erforderlich als beim Entladen erhalten werden kann, da für den Transport bzw. Fluß von Wärme eine Temperaturdifferenz erforderlich ist. Die Qualität der Wärme ist dabei von der Temperatur, bei der sie wieder zur Verfügung steht, abhängig: Je höher die Temperatur ist, desto besser kann die Wärme abgeführt werden. Aus diesem Grund ist es erstrebenswert, daß das Temperaturniveau bei der Speicherung so wenig wie möglich absinkt.

20

Bei sensibler Wärmespeicherung (z.B. durch Erhitzen von Wasser) ist mit dem Eintrag von Wärme eine stetige Erhitzung des Speichermaterials verbunden (und umgekehrt beim Entladen), während latente Wärme nur bei der Phasenübergangstemperatur des PCM gespeichert und entladen wird. Latente Wärmespeicherung hat daher gegenüber sensibler Wärmespeicherung den Vorteil, daß sich der Temperaturverlust auf den Verlust beim Wärmetransport vom und zum Speicher beschränkt.

30

Bislang werden als Speichermedium in Latentwärmespeichern üblicherweise Substanzen eingesetzt, die im für die Anwendung wesentlichen Temperaturbereich einen fest-flüssig-Phasenübergang aufweisen, d.h.

35

Substanzen, die bei der Anwendung schmelzen.

So ist aus der Literatur die Verwendung von Paraffinen als Speichermedium in Latentwärmespeichern bekannt. In der Internationalen Patentanmeldung WO 93/15625 werden Schuhsohlen beschrieben, in denen PCM-haltige Mikrokapseln enthalten sind. In der Anmeldung WO 93/24241 sind Gewebe  
5 beschrieben, die mit einem Coating, das derartige Mikrokapseln und Bindemittel enthält, beschichtet sind. Vorzugsweise werden hier als PCM paraffinische Kohlenwasserstoffe mit 13 bis 28 Kohlenstoffatomen eingesetzt. In dem Europäischen Patent EP-B-306 202 sind Fasern mit Wärmespeichereigenschaften beschrieben, wobei das Speichermedium ein paraffinischer Kohlenwasserstoff  
10 oder ein kristalliner Kunststoff ist und das Speichermaterial in Form von Mikrokapseln in das Fasergrundmaterial integriert ist.

In der WO 96/39473 werden Baustoffe mit Wärmeenergiespeichereigenschaften beschrieben, die Paraffine in hydrophobem Silica enthalten. Die Hydrophobierung  
15 wird z.B. durch die Beschichtung des Silica mit Silanen oder Silikonen erreicht. Salyer et al. haben in zahlreichen Schutzrechten beschrieben, daß mit Paraffinen getränktes, hydrophobiertes Silica oder Kieselgur nicht oder nur wenig ausblutet, wenn das Paraffin schmilzt.

20 In der DE 100 27 803 wird vorgeschlagen, die Leistungsspitzen eines elektrischen oder elektronischen Bauteiles mit Hilfe von Phasenwechselmaterialien (PCM) zu puffern, wobei die Vorrichtung zum Kühlen von Wärme erzeugenden elektrischen und elektronischen Bauteilen mit ungleichmäßigem Leistungsprofil im wesentlichen aus einer Wärme leitenden Einheit und einer Wärme aufnehmenden  
25 Einheit, welche ein Phasenwechselmaterial (PCM) enthält, besteht. Hierbei werden die PCMs in den Kühler auf verschiedene Weise eingebaut. Die notwendigen baulichen Veränderungen an den Kühlern verteuern das Produkt erheblich. Zudem ist der Wärmeübergang von der Wärme abgebenden Einheit auf das PCM nicht zufriedenstellend.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, den Wärmeübergang von einer Wärme abgebenden Einheit auf PCMs zu optimieren und ein Kühlsystem für elektronische Bauteile zur Verfügung zu stellen, das sich durch hohe Verfügbarkeit, geringen Preis, toxikologischer Unbedenklichkeit und einfache Fertigung auszeichnet.

35 Gelöst wird diese Aufgabe durch Polymercomposite umfassend Polymere und eine Silica-Matrix in welcher PCMs eingebettet sind und eine Vorrichtung zum

Kühlen von Wärme erzeugenden Bauteilen mit ungleichmäßigem Leistungsprofil, bestehend im wesentlichen aus einer Wärme abführenden Einheit (1) und einer Wärme aufnehmenden Einheit (4), welche mindestens ein Polymercomposite gemäß dem Hauptanspruch enthält.

5

Überraschend wurde gefunden, daß ein besonders guter Wärmeübergang von der Wärme abführende Einheit (1) auf die Wärme aufnehmende Einheit (4) erfolgt, wenn die PCMs eingebettet in einer Silica-Matrix in Polymere eingearbeitet sind.

10

Die Verwendung von Polymeren hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, da sie trotz Temperaturschwankungen elastisch bleiben. Dadurch wird auf Dauer ein guter Kontakt zwischen der Wärme abgebenden und aufnehmenden Einheit hergestellt.

15

Vorteilhaft ist auch die gute Verarbeitbarkeit der Polymere. Im nicht ausgehärteten Zustand können die Polymere problemlos in die vorgegebene Form eingebracht werden. Ebenso erfolgt durch die Polymere eine gute Benetzung der jeweiligen Oberfläche.

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind insbesondere Vorrichtungen zur Kühlung elektrischer und elektronischer Bauteile, die ein ungleichmäßiges Leistungsprofil aufweisen, wie beispielsweise Speicherchips oder Mikroprozessoren (MPU = micro processing unit) in Desktop und Laptop Computern sowohl auf Motherboard als auch Grafikkarte, Netzteilen und anderen elektronischen Bauelementen, die während des Betriebes Wärme abgeben.

25

Diese Arten der Kühlung mit Hilfe von PCM zum Abfangen von Wärmespitzen sind jedoch nicht auf die Anwendung in Computern beschränkt. Die erfindungsgemäßen Systeme können Anwendung finden in allen Vorrichtungen, die Leistungsschwankungen aufweisen und in denen Wärmespitzen abgefangen werden sollen, weil aufgrund von Überhitzung mögliche Defekte auftreten können. Die Allgemeinheit nicht einschränkende Beispiele hierfür sind Leistungsschaltungen und Leistungsschaltkreise für die Mobilkommunikation, Sendeschaltungen für Mobiltelefone und feste Transmitter, Steuerschaltungen für elektromechanische Stellglieder in der Industrieelektronik und in Kraftfahrzeugen, Hochfrequenzschaltungen für die Satellitenkommunikation und Radar-Anwendungen, Einplatinrechner sowie für Stellglieder und Steuergeräte für

30

35

Hausgeräte und Industrieelektronik. Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kühlvorrichtungen auch Anwendung finden z.B. in Motoren für Aufzüge, Umspannwerken oder Verbrennungsmotoren.

- 5 Erfindungsgemäße Vorrichtungen zur Kühlung sind beispielsweise Kühler. Durch den Einsatz von PCMs in der erfindungsgemäßen Weise können konventionelle Kühlvorrichtungen mit geringerer Kühlleistung verwendet werden, da die extremen Wärmespitzen nicht abgeführt werden müssen, sondern gepuffert werden.
- 10 Der Wärmestrom vom Wärme erzeugenden Bauteil zum Kühler sollte hierfür nicht unterbrochen werden, d.h. der Wärmestrom sollte zuerst durch die Wärme abführende Einheit, z.B. den Kühler, und nicht zum PCM stattfinden. Eine Unterbrechung in diesem Sinne läge dann vor, wenn die PCM aufgrund der Bauart des Kühlers zunächst die Wärme aufnehmen müssten, bevor die Wärme über die
- 15 Kühlrippen abgeführt werden könnte – was zu einer Verschlechterung der Leistung des Kühlers bei gegebener Bauart führen würde.

Um zu gewährleisten, daß die PCMs nur die Leistungsspitzen aufnehmen, sind die PCMs daher bevorzugt so in oder an der Kühlvorrichtung angeordnet, daß die

20 klassische Kühlleistung der Wärme abführenden Einheit möglichst nicht beeinträchtigt wird und daß ein signifikanter Wärmestrom zum PCM erst dann stattfindet, wenn die Wärme abführende Einheit die Phasenwechseltemperatur  $T_{PC}$  des jeweiligen PCM überschreitet. Vor diesem Zeitpunkt strömt nur eine so geringe Menge Wärme ins PCM, wie sie bei normaler Temperaturerhöhung der

25 Umgebung aufgenommen wird. Wird jedoch  $T_{PC}$  erreicht, so erfolgt weiterhin Kühlung (d.h. Abführung der Wärme) durch die Wärme abführende Einheit und zusätzlich findet ein erhöhter Wärmestrom zum PCM statt.

Ein verbesserter Wärmeübergang von der Wärme abführenden Einheit zur Wärme

30 aufnehmenden Einheit wird durch die gute Haftung des Polymeren am Metall erreicht.

In Abhängigkeit von der durch das Wärme erzeugende Bauteil bestimmten kritischen Maximaltemperatur sind alle bekannten PCMs geeignet.

35 Für die erfindungsgemäße Vorrichtung stehen verschiedene PCMs zur Verfügung. Grundsätzlich können PCMs verwendet werden, deren Phasenwechseltemperatur zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $150^{\circ}\text{C}$  liegen. Für die Anwendung in elektrischen und

elektronischen Bauteilen sind PCMs im Bereich von Umgebungstemperatur bis 95°C bevorzugt. Dabei können die Materialien ausgewählt sein aus der Gruppe der Paraffine (C<sub>20</sub>-C<sub>45</sub>), anorganischen Salze, Salzhydrate und deren Gemische, Carbonsäuren oder Zuckeralkohole. Eine nicht einschränkende Auswahl ist in

5 Tabelle 1 zusammengefasst.

| Material                                              | Schmelzpunkt [°C] | Schmelz-enthalpie [J/g] | Gruppe         |
|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|----------------|
| Heneicosan                                            | 40                | 213                     | Paraffine      |
| Docosan                                               | 44                | 252                     | Paraffine      |
| Tricosan                                              | 48                | 234                     | Paraffine      |
| Natriumthiosulfat Pentahydrat                         | 48                | 210                     | Salzhydrate    |
| Myristinsäure                                         | 52                | 190                     | Carbonsäuren   |
| Tetracosan                                            | 53                | 255                     | Paraffine      |
| Hexacosan                                             | 56                | 250                     | Paraffine      |
| Natriumacetat Trihydrat                               | 58                | 265                     | Salzhydrate    |
| Nonacosan                                             | 63                | 239                     | Paraffine      |
| Natriumhydroxid Monohydrat                            | 64                | 272                     | Salzhydrate    |
| Stearinsäure                                          | 69                | 200                     | Carbonsäuren   |
| Gemisch aus Lithiumnitrat, Magnesiumnitrat Hexahydrat | 75                | 180                     | Salzhydrate    |
| Trinatriumphosphat Dodecahydrat                       | 75                | 216                     | Salzhydrate    |
| Magnesiumnitrat Hexahydrat                            | 89                | 160                     | Salzhydrate    |
| Xylit                                                 | 93-95             | 270                     | Zuckeralkohole |

Tabelle 1

10 Besonders geeignet sind Paraffine. Wenn es sich um fest/flüssig PCMs handelt, ist es erforderlich, das Austreten dieser Materialien zu verhindern. Als Matrix für die PCMs sind dabei insbesondere Polymere, Graphit, z.B. expandierter Graphit, oder poröse anorganische Stoffe wie z.B. Silica, geeignet. Vorzugsweise wird ein hydrophobisiertes Silica verwendet. Für die Versuche wurde ein hydrophobisiertes Silica vom Typ „XI 50“ der Firma Rubitherm verwendet, das Paraffine enthält, die  
 15 bei 50-55°C schmelzen. Die Partikel dieses Materials haben einen Durchmesser von ca. 100 µm und sind fast sphärisch. Diese Form ist für die Einarbeitung in eine

Polymermatrix besonders günstig, da das Verhältnis Volumen/Oberfläche groß und die zur Benetzung erforderliche Polymermenge klein ist.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die Polymercomposite neben dem eigentlichen Wärmespeicherungsmaterial gegebenenfalls ein Hilfsmittel. Das Wärmespeicherungsmaterial und das Hilfsmittel liegen in Mischung, vorzugsweise in inniger Mischung, vor.

10 Bei dem Hilfsmittel handelt es sich vorzugsweise um eine Substanz oder Zubereitung mit guter thermischer Leitfähigkeit, insbesondere um ein Metallpulver oder -granulat (z.B. Aluminium, Kupfer) oder Graphit. Diese Hilfsmittel gewährleisten eine gute Wärmeübertragung.

15 Die Phasenwechselmaterialien in der Silica-Matrix werden erfindungsgemäß in Polymere eingebracht. Die Polymere stellen bei der Anwendung einen innigen Kontakt, d.h. eine gute Benetzung, zwischen dem Mittel zur Speicherung von Wärme und der Oberfläche der Wärme abführenden Einheit her. Beispielsweise kann so der passgenaue Einbau von Latentwärmespeichern zur Kühlung elektronischer Bauteile erfolgen. Das Polymere verdrängt Luft an den  
20 Kontaktflächen und sorgt so für einen engen Kontakt zwischen Wärmespeichermaterial und dem Wärme abführenden Einheit. Vorzugsweise finden derartige Mittel daher Verwendung in Vorrichtungen zur Kühlung von Elektronikbauteilen.

25 Erfindungsgemäße Polymercomposite können jegliches Polymere enthalten, die eine gute Benetzung der jeweiligen Oberflächen ermöglichen. Vorzugsweise sind die Polymere dabei härtbare Polymere oder eine Polymervorstufe, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, die aus Polyurethanen, Polyester, Nitrilkautschuk, Chloropren, Polyvinylchlorid, Silikonen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren und  
30 Polyacrylaten besteht. Besonders bevorzugt wird Silikon als Polymeres verwendet. Wie die geeignete Einarbeitung der Wärmespeicherungsmaterialien in diese Polymere erfolgt, ist dem Fachmann auf diesem Gebiet wohl bekannt. Es bereitet ihm keine Schwierigkeiten gegebenenfalls die nötigen Zusatzstoffe, wie beispielsweise Additive zu finden, die eine solche Mischung stabilisieren.

35

Die erfindungsgemäßen Polymercomposite enthalten mindestens ein Polymeres, PCMs in einer Silica-Matrix und gegebenenfalls Hilfsmittel und/oder Additive.



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Vorrichtung, welche im wesentlichen aus einer Wärme abführenden Einheit (1) und einer Wärme aufnehmenden Einheit (4) besteht. Dabei sind Wärme abführende (1) und Wärme aufnehmende Einheit (4) sowie die Wärme erzeugende Einheit (2) derart zueinander angeordnet, daß der Wärmefluß zwischen dem Wärme erzeugenden Einheit (2) und der Wärme abführenden Einheit (1) im direkten Kontakt erfolgt.

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Kühlvorrichtungen, deren Wärme abführende Einheit (1) Oberflächen vergrößernde Strukturen aufweist. Besonders bevorzugt weist die Wärme abführende Einheit (1) Kühlrippen auf. Derartige Strukturen wirken sich positiv auf die konventionelle Kühlleistung aus, so daß die Kühlleistung der erfindungsgemäßen Vorrichtung insgesamt effektiver ist. Vorzugsweise hat die Wärme abführende Einheit (1) ferner zur Unterstützung der Kühlleistung ein Gebläse auf der der Wärme erzeugenden Einheit (2) entgegengesetzten Seite.

Bevorzugt ist die Wärme erzeugende Einheit (2) ein elektrisches oder elektronisches Bauteil, besonders bevorzugt eine MPU (micro processing unit), insbesondere eine CPU (central processing unit), oder ein Speicherchip eines Computers.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert.

Das erfindungsgemäße Polymercomposite umfaßt geeignete Polymere als Matrix, in die PCMs in einer Silica-Matrix eingebettet sind. Es kommt eine Vielzahl von Polymeren in Betracht. Geeignet sind Polymere, die elastisch sind und eine gute Benetzung der Oberflächen, zumeist Metalle wie Aluminium oder Kupfer, ermöglichen. Besonders geeignet sind Materialien, die vor Ort aushärtbar sind. Es wurden Silikone, Polyurethane und Polyester als besonders geeignet gefunden.

Als PCMs werden bevorzugt Paraffine verwendet, die in einer Silica-Matrix, vorzugsweise in einer hydrophobierten Silica-Matrix, eingebettet sind. Den Polymercompositen werden geeignete Hilfsmittel zugesetzt. Vorzugsweise werden Substanzen mit guter thermischer Leitfähigkeit zugegeben. Besonders geeignet sind Metallpulver, -granulate oder Graphit.

- Der Anteil der PCMs in den Polymercompositen kann zwischen 5 und 95 Gew.% liegen. Wird ein Hilfsmittel zur Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit zugegeben, können beliebige Mischungsverhältnisse eingestellt werden. Geeignet sind Zusammensetzungen mit 5 bis 95 Gew.% Polymeren, 5 bis 95 Gew.% PCMs und 5 bis 95 Gew.% Hilfsstoffe, wobei die Summe immer 100 % ergibt. Besonders geeignet sind Zusammensetzungen mit 20-40 Gew.% Polymeren, 40-60 Gew.% PCM (in Silica-Matrix) und 10-30 Gew.% Hilfsmittel zur Verbesserung der thermischen Leitfähigkeit.
- 10 Die so zusammengesetzten Polymercomposite werden in der erfindungsgemäßen Vorrichtung (Abbildung 1) eingesetzt. Das Material wird so auf der Vorrichtung angebracht, daß ein guter Kontakt zwischen den Polymercompositen (Wärme aufnehmende Einheit) und dem Kühler (Wärme abführenden Einheit) hergestellt wird. Es werden die Polymercomposite (4) so am Kühler (1) angeordnet, daß der
- 15 Wärmestrom zuerst durch den Kühler und anschließend durch die Polymercomposite bzw. PCMs fließt, d.h. ein signifikanter Wärmestrom von der CPU (2) auf dem Träger (3) zu den PCMs in den Polymercompositen (4) findet erst dann statt, wenn die entsprechenden Kühlerbereiche die Phasenwechseltemperatur  $T_{PC}$  des PCM überschreiten. Damit wird gewährleistet,
- 20 dass die PCMs in den Polymercompositen nur die Leistungsspitzen aufnehmen. Unter Umständen wird das Polymere vor Ort durch die Zugabe von Startern ausgehärtet.

| Bezeichnung | Erklärung                                                                                              |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1           | Kühlrippen                                                                                             |
| 2           | central processing unit (CPU)                                                                          |
| 3           | Träger                                                                                                 |
| 4           | Polymercomposite mit Phasenwechselmaterial bzw. -materialien (PCM) in einer Silica-Matrix in Polymeren |

25 Tabelle 2: Erklärung der Bezeichnungen in der Abbildung

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

## 5 Beispiel

### Beispiel 1

Für einen Prozessor, dessen Maximalleistung 90W beträgt, wird ein Kühler gemäß Abbildung 1 konzipiert. Es wird ein Paraffin in einer Silica-Matrix („XI 50“ der Fa. Rubitherm) verwendet, welches ein Paraffin enthält, das bei 50-55°C schmilzt.  
10 Es wird ein Polymercomposite aus 70 Gew.% XI 50 und 30 Gew.% Silikon hergestellt. Dieses Polymercomposite wird auf den Kühler aufgebracht.  
Die Kühlleistung des so präparierten Kühlers ist zufriedenstellend.

### 15 Beispiel 2

Für einen Prozessor, dessen Maximalleistung 90W beträgt, wird ein Kühler gemäß Abbildung 1 konzipiert. Es wird ein Paraffin in einer Silica-Matrix („XI 50“ der Fa. Rubitherm) verwendet, welches ein Paraffin enthält, das bei 50-55°C schmilzt.  
Zur Verbesserung der Dynamik des Kühlers werden Wärme leitende  
20 Zuschlagstoffe zugegeben.  
Es wird ein Polymercomposite aus 50 Gew.% XI 50, 30 Gew.% Silikon und 20 Gew.% Aluminium Pulver hergestellt. Dieses Polymercomposite wird auf den Kühler aufgebracht.  
Es wird eine verbesserte Wärmeaufnahme und -abgabe beobachtet, die sich  
25 besonders bei der Regenerierung des PCM bemerkbar macht.

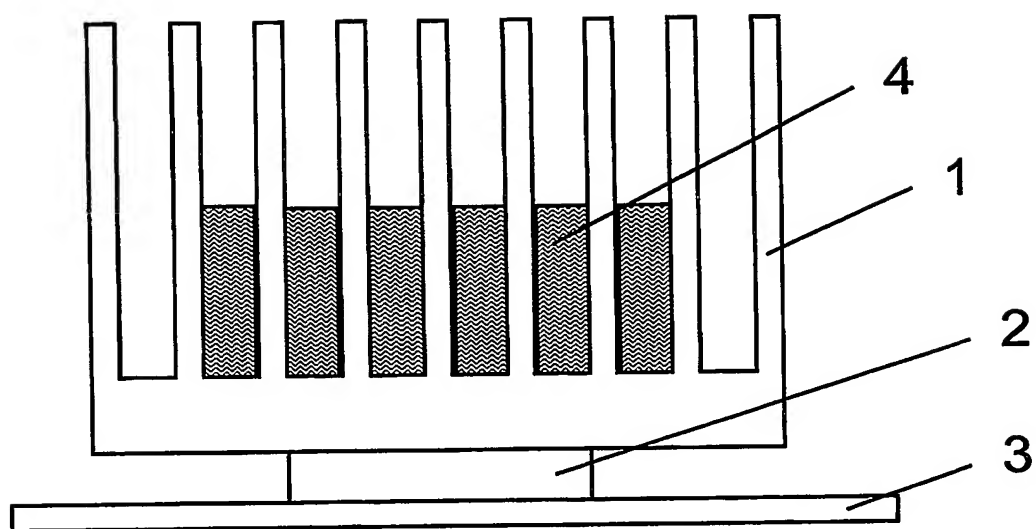
In beiden Versuchen werden keine negativen Wechselwirkungen zwischen dem PCM und der Silikon-Matrix festgestellt. Außerdem wurde eine gute Benetzung der Kühleroberflächen beobachtet.

**Patentansprüche**

1. Polymercomposite, geeignet als Matrix für Phasenwechselmaterialien (PCMs) zur Speicherung von Wärme, umfassend Polymere, eine Silica-Matrix in welcher die PCMs eingebettet sind und gegebenenfalls Additive und/oder Hilfsstoffe.  
5
2. Polymercomposite gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als PCMs Paraffine in eine Silica-Matrix eingebettet werden.
3. Polymercomposite nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die PCMs in hydrophobiertem Silica eingebettet sind.  
10
4. Polymercomposite nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die PCMs in einer Silica-Matrix in Polymeren, ausgewählt aus der Gruppe der Silikone, Polyurethane und Polyester, eingearbeitet werden.  
15
5. Polymercomposite nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß den Polymeren Hilfsmittel zugegeben werden.
6. Polymer nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Hilfsmittel eine Substanz mit guter thermischer Leitfähigkeit, insbesondere ein Metallpulver, ein Metallgranulat oder Graphit ist.  
20
7. Vorrichtung zum Kühlen von Wärme erzeugenden Bauteilen, bestehend im wesentlichen aus einer Wärme abführenden Einheit und einer Wärme aufnehmenden Einheit,  
25 welche mindestens ein Polymercomposite gemäß einem der Ansprüche 1-6 enthält.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Wärme abführende Einheit Oberflächen vergrößernde Strukturen, insbesondere Kühlrippen, aufweist.
- 5 9. Vorrichtung nach Anspruch 7 und 8 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Wärme abführende Einheit zur zusätzlichen Kühlung ein Gebläse aufweist.
10. Computer, e n t h a l t e n d Polymercomposite gemäß Anspruch 1-6.
11. Verwendung von Polymercompositen gemäß Anspruch 1-6 in Computern und elektronischen Datenverarbeitungssystemen
- 10 12. Verwendung von Polymercompositen gemäß Anspruch 1-6 in Leistungsschaltungen und Leistungsschaltkreisen für die Mobilkommunikation, Sendeschaltungen für Handys und feste Transmitter, Steuerschaltungen für elektromechanische Stellglieder in der Industrieelektronik und in Kraftfahrzeugen, Hochfrequenzschaltungen für die  
15 Satellitenkommunikation und Radar-Anwendungen, Einplatinrechner sowie für Stellglieder und Steuergeräte für Hausgeräte und Industrieelektronik.

Abbildung 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No

PCT/EP 02/14180

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C09K5/06 H01L21/373

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                   | Relevant to claim No. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X          | US 5 565 132 A (SALYER IVAL O)<br>15 October 1996 (1996-10-15)<br>the whole document<br>---                                                                                                          | 1,2,5,7               |
| X          | US 5 755 216 A (SALYER IVAL O)<br>26 May 1998 (1998-05-26)<br>cited in the application<br>column 6, line 21 - line 59<br>column 7, line 57 -column 8, line 24<br>Tabelle II: Prozesse 6 und 7<br>--- | 1-3,7                 |
| X          | WO 00 61360 A (LENDELL MANUFACTURING INC)<br>19 October 2000 (2000-10-19)<br>claims 1,4-6,8<br>---<br>-/--                                                                                           | 1,2,4                 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2003

Date of mailing of the international search report

15/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14180

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A          | US 5 366 801 A (BRYANT YVONNE G ET AL)<br>22 November 1994 (1994-11-22)<br>cited in the application<br>the whole document<br>---                                                                                                                               | 1,4                   |
| A          | WO 93 15625 A (BRYANT YVONNE G ;COLVIN<br>DAVID P (US)) 19 August 1993 (1993-08-19)<br>cited in the application<br>the whole document<br>---                                                                                                                   | 1,4                   |
| A          | "PHASE-CHANGE THERMAL PACK FOR PORTABLE<br>COMPUTING SYSTEMS"<br>IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, IBM<br>CORP. NEW YORK, US,<br>vol. 38, no. 8,<br>1 August 1995 (1995-08-01), pages 627-628,<br>XP000534660<br>ISSN: 0018-8689<br>the whole document<br>--- | 1,5,7,<br>10,11       |
| A          | WO 00 54332 A (CONEXANT SYSTEMS INC)<br>14 September 2000 (2000-09-14)<br>page 16, line 6 - line 15<br>claims 11-13; figure 11<br>-----                                                                                                                        | 1,7,11,<br>12         |



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14180

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date       |
|-------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------------|
| US 5565132                                | A                   | 15-10-1996                 | AT 190342 T 15-03-2000    |
|                                           |                     | AU 697959 B2 22-10-1998    |                           |
|                                           |                     | AU 5241196 A 19-12-1996    |                           |
|                                           |                     | CA 2177450 A1 07-12-1996   |                           |
|                                           |                     | DE 69606920 D1 13-04-2000  |                           |
|                                           |                     | DE 69606920 T2 29-06-2000  |                           |
|                                           |                     | DK 747431 T3 31-07-2000    |                           |
|                                           |                     | EP 0747431 A2 11-12-1996   |                           |
|                                           |                     | ES 2143142 T3 01-05-2000   |                           |
|                                           |                     | JP 2960010 B2 06-10-1999   |                           |
|                                           |                     | JP 9143462 A 03-06-1997    |                           |
|                                           |                     | NZ 286631 A 26-01-1998     |                           |
|                                           |                     | PT 747431 T 30-06-2000     |                           |
|                                           |                     | US 5885475 A 23-03-1999    |                           |
|                                           |                     | ZA 9604214 A 26-08-1996    |                           |
| US 5755216                                | A                   | 26-05-1998                 | AU 5886996 A 24-12-1996   |
|                                           |                     | CA 2223715 A1 12-12-1996   |                           |
|                                           |                     | DE 69601466 D1 11-03-1999  |                           |
|                                           |                     | DE 69601466 T2 22-07-1999  |                           |
|                                           |                     | DK 830438 T3 13-09-1999    |                           |
|                                           |                     | EP 0830438 A1 25-03-1998   |                           |
|                                           |                     | WO 9639473 A1 12-12-1996   |                           |
|                                           |                     | ZA 9604451 A 03-09-1996    |                           |
| WO 0061360                                | A                   | 19-10-2000                 | AU 4246600 A 14-11-2000   |
|                                           |                     | CA 2369146 A1 19-10-2000   |                           |
|                                           |                     | EP 1169176 A1 09-01-2002   |                           |
|                                           |                     | JP 2002541314 T 03-12-2002 |                           |
|                                           |                     | WO 0061360 A1 19-10-2000   |                           |
| US 5366801                                | A                   | 22-11-1994                 | DE 69316334 D1 19-02-1998 |
|                                           |                     | DE 69316334 T2 30-04-1998  |                           |
|                                           |                     | EP 0611330 A1 24-08-1994   |                           |
|                                           |                     | WO 9324241 A1 09-12-1993   |                           |
| WO 9315625                                | A                   | 19-08-1993                 | AT 183897 T 15-09-1999    |
|                                           |                     | AU 3737493 A 03-09-1993    |                           |
|                                           |                     | DE 69326238 D1 07-10-1999  |                           |
|                                           |                     | DE 69326238 T2 10-02-2000  |                           |
|                                           |                     | DK 630195 T3 27-03-2000    |                           |
|                                           |                     | EP 0630195 A1 28-12-1994   |                           |
|                                           |                     | ES 2135469 T3 01-11-1999   |                           |
|                                           |                     | GR 3031797 T3 29-02-2000   |                           |
|                                           |                     | WO 9315625 A1 19-08-1993   |                           |
|                                           |                     | US 5499460 A 19-03-1996    |                           |
|                                           |                     | US 5637389 A 10-06-1997    |                           |
| WO 0054332                                | A                   | 14-09-2000                 | AU 3741800 A 28-09-2000   |
|                                           |                     | EP 1166354 A1 02-01-2002   |                           |
|                                           |                     | WO 0054332 A1 14-09-2000   |                           |
|                                           |                     | US 6261871 B1 17-07-2001   |                           |
|                                           |                     | US 6359343 B1 19-03-2002   |                           |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14180

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C09K5/06 H01L21/373

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 7 C09K H01L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                         | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| X          | US 5 565 132 A (SALYER IVAL O)<br>15. Oktober 1996 (1996-10-15)<br>das ganze Dokument<br>---                                                                                                               | 1,2,5,7            |
| X          | US 5 755 216 A (SALYER IVAL O)<br>26. Mai 1998 (1998-05-26)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 6, Zeile 21 - Zeile 59<br>Spalte 7, Zeile 57 - Spalte 8, Zeile 24<br>Tabelle II: Prozesse 6 und 7<br>--- | 1-3,7              |
| X          | WO 00 61360 A (LENDELL MANUFACTURING INC)<br>19. Oktober 2000 (2000-10-19)<br>Ansprüche 1,4-6,8<br>---<br>-/-                                                                                              | 1,2,4              |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Mai 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESCHENNE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                                                                                                                                                               | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A          | US 5 366 801 A (BRYANT YVONNE G ET AL)<br>22. November 1994 (1994-11-22)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>----                                                                                                                               | 1,4                |
| A          | WO 93 15625 A (BRYANT YVONNE G ;COLVIN<br>DAVID P (US)) 19. August 1993 (1993-08-19)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument<br>----                                                                                                                   | 1,4                |
| A          | "PHASE-CHANGE THERMAL PACK FOR PORTABLE<br>COMPUTING SYSTEMS"<br>IBM TECHNICAL DISCLOSURE BULLETIN, IBM<br>CORP. NEW YORK, US,<br>Bd. 38, Nr. 8,<br>1. August 1995 (1995-08-01), Seiten<br>627-628, XP000534660<br>ISSN: 0018-8689<br>das ganze Dokument<br>---- | 1,5,7,<br>10,11    |
| A          | WO 00 54332 A (CONEXANT SYSTEMS INC)<br>14. September 2000 (2000-09-14)<br>Seite 16, Zeile 6 - Zeile 15<br>Ansprüche 11-13; Abbildung 11<br>-----                                                                                                                | 1,7,11,<br>12      |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14180

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Nummer der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|----------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 5565132                                         | A                              | 15-10-1996                        | AT 190342 T 15-03-2000        |
|                                                    |                                |                                   | AU 697959 B2 22-10-1998       |
|                                                    |                                |                                   | AU 5241196 A 19-12-1996       |
|                                                    |                                |                                   | CA 2177450 A1 07-12-1996      |
|                                                    |                                |                                   | DE 69606920 D1 13-04-2000     |
|                                                    |                                |                                   | DE 69606920 T2 29-06-2000     |
|                                                    |                                |                                   | DK 747431 T3 31-07-2000       |
|                                                    |                                |                                   | EP 0747431 A2 11-12-1996      |
|                                                    |                                |                                   | ES 2143142 T3 01-05-2000      |
|                                                    |                                |                                   | JP 2960010 B2 06-10-1999      |
|                                                    |                                |                                   | JP 9143462 A 03-06-1997       |
|                                                    |                                |                                   | NZ 286631 A 26-01-1998        |
|                                                    |                                |                                   | PT 747431 T 30-06-2000        |
|                                                    |                                |                                   | US 5885475 A 23-03-1999       |
|                                                    |                                |                                   | ZA 9604214 A 26-08-1996       |
| US 5755216                                         | A                              | 26-05-1998                        | AU 5886996 A 24-12-1996       |
|                                                    |                                |                                   | CA 2223715 A1 12-12-1996      |
|                                                    |                                |                                   | DE 69601466 D1 11-03-1999     |
|                                                    |                                |                                   | DE 69601466 T2 22-07-1999     |
|                                                    |                                |                                   | DK 830438 T3 13-09-1999       |
|                                                    |                                |                                   | EP 0830438 A1 25-03-1998      |
|                                                    |                                |                                   | WO 9639473 A1 12-12-1996      |
|                                                    |                                |                                   | ZA 9604451 A 03-09-1996       |
| WO 0061360                                         | A                              | 19-10-2000                        | AU 4246600 A 14-11-2000       |
|                                                    |                                |                                   | CA 2369146 A1 19-10-2000      |
|                                                    |                                |                                   | EP 1169176 A1 09-01-2002      |
|                                                    |                                |                                   | JP 2002541314 T 03-12-2002    |
|                                                    |                                |                                   | WO 0061360 A1 19-10-2000      |
| US 5366801                                         | A                              | 22-11-1994                        | DE 69316334 D1 19-02-1998     |
|                                                    |                                |                                   | DE 69316334 T2 30-04-1998     |
|                                                    |                                |                                   | EP 0611330 A1 24-08-1994      |
|                                                    |                                |                                   | WO 9324241 A1 09-12-1993      |
| WO 9315625                                         | A                              | 19-08-1993                        | AT 183897 T 15-09-1999        |
|                                                    |                                |                                   | AU 3737493 A 03-09-1993       |
|                                                    |                                |                                   | DE 69326238 D1 07-10-1999     |
|                                                    |                                |                                   | DE 69326238 T2 10-02-2000     |
|                                                    |                                |                                   | DK 630195 T3 27-03-2000       |
|                                                    |                                |                                   | EP 0630195 A1 28-12-1994      |
|                                                    |                                |                                   | ES 2135469 T3 01-11-1999      |
|                                                    |                                |                                   | GR 3031797 T3 29-02-2000      |
|                                                    |                                |                                   | WO 9315625 A1 19-08-1993      |
|                                                    |                                |                                   | US 5499460 A 19-03-1996       |
|                                                    |                                |                                   | US 5637389 A 10-06-1997       |
| WO 0054332                                         | A                              | 14-09-2000                        | AU 3741800 A 28-09-2000       |
|                                                    |                                |                                   | EP 1166354 A1 02-01-2002      |
|                                                    |                                |                                   | WO 0054332 A1 14-09-2000      |
|                                                    |                                |                                   | US 6261871 B1 17-07-2001      |
|                                                    |                                |                                   | US 6359343 B1 19-03-2002      |